

5. Ueber den Einfluss isomorpher Beimengungen auf die Krystallgestalt des Cölestins.

VON HERRN ARZRUNI in Tiflis, z. Z. in Strassburg.

Es ist schon verschiedentlich darauf hingewiesen worden, dass isomorphe Beimengungen nicht ohne Einfluss auf die Krystallgestalt bleiben. Die bekannteste und frappanteste Thatsache dieser Art liefert für natürlich vorkommende Verbindungen die Reihe der rhomboëdrischen Carbonate. Der Gedanke lag nahe, dass dieselbe Erscheinung, das heisst, die Veränderlichkeit eines ursprünglichen Winkels durch Substitution eines Theils der ursprünglichen Verbindung durch eine mit ihr isomorphe auch an den Sulphaten des Bariums, Strontiums und Bleis zu beobachten sein würde.

So erwähnt HUGARD*), dass im Barytocölestin vom Binnenthale Barium und Strontium in allen möglichen wechselnden Verhältnissen vorkommen und bedingen, dass die Winkel bald mehr denen des Baryts, bald denen des Cölestins sich nähern. Zur Bestätigung dieser Meinung führt HUGARD aber keine Analyse an, so dass sie für uns lediglich den Werth einer sehr wahrscheinlichen, aber ungenügend begründeten Hypothese besitzt.

Einen bedeutend entscheidenderen Versuch, um der Lösung dieser Frage näher zu kommen, macht A. AUERBACH in seiner Monographie des Cölestins**).

Auf die Verschiedenheit des spec. Gewichts des Cölestins verschiedener Fundorte sich stützend, schliesst AUERBACH auf das Vorhandensein veränderlicher Mengen $BaSO_4$, die als isomorphe Verbindung einen Theil des $SrSO_4$ ersetzen. Im Zusammenhange mit der Veränderlichkeit des spec. Gewichts

*) Comptes rendus XLVI. p. 1263., Ann. des Mines (4) YVIII. p. 3.

***) Krystallographische Untersuchung des Cölestins. Sitzb. Wien. Akad. I. Abth. April-Heft 1869.

hat AUERBACH auch eine bestimmte Veränderung in den Winkeln beobachtet und zwar, dass, je grösser das spec. Gewicht sei, um so grösser der Winkel MM und kleiner der Winkel oo werde.

Einen weiteren Beweis für den Bariumgehalt der meisten Cölestine findet AUERBACH darin, dass bei den normalen Cölestinen von Herregrund und Bex, deren Winkel und spec. Gewichte fast genau mit den Winkeln und dem spec. Gewicht des von MANROSS*) künstlich dargestellten Strontiumsulphats übereinstimmen, der Winkel MM kleiner als oo ist, während er bei allen übrigen Cölestinen, wie beim Baryt den Werth von oo übersteigt.

Durch Zugrundelegen der beiden Grenzwerte des spec. Gewichts des $Ba SO_4 = 4,53$ und des $Sr SO_4 = 3,927$ und der Beobachtung, dass einer Abnahme des Winkels MM um 5 Minuten eine Abnahme des spec. Gewichts um 0,02 entspricht, berechnet AUERBACH die Winkel MM und oo für den reinen Cölestin und gelangt zu Werthen, die vollständig mit den an Herregrunder Krystallen gewonnenen übereinstimmen.

Die vergleichende Tabelle des spec. Gewichts und der Winkel MM und oo stellt sich folgendermassen dar:**)

	Spec. Gew.	MM	oo
Herregrund } Bex . . . }	3,926	75° 50' 0"	75° 59' 44"
Sicilien . .	3,959	75 56	75 53 42
Bristol . .	3,983	76 1 34	75 47 40

Diese interessante gegenseitige Abhängigkeit von spec. Gewicht und Winkeln des Cölestins könnte lediglich durch eine Reihe genauer Analysen verschiedener Cölestine mit dem Gehalte an Barium in Zusammenhang gebracht werden. Nun erwähnt aber AUERBACH keine einzige Analyse und, wie wir gleich sehen werden, steht die Winkeländerung bei den von ihm untersuchten Cölestinen, ebensowenig wie das veränderliche spec. Gewicht in irgend einer Beziehung mit dem Bariumgehalt, denn die Analysen liefern den directen Beweis, dass

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXII. 348.

**) AUERBACH a. a. O.

in keinem der Cölestine, in denen AUERBACH neben Strontiumsulphat die Gegenwart von Bariumsulphat vermuthet, letzteres in weder quantitativ noch mittelst des Spectroscops nachweisbaren Mengen vorhanden ist.

Sogar erwies sich der Cölestin vom Erie-See, der nach AUERBACH's Behauptung so reich an Barium ist, dass er mit grösserem Rechte Barytocölestin genannt werden dürfte, wie die unten anzuführende Analyse zeigt, als frei von Barium.

Ich hatte nur einen einzigen messbaren Krystall vom letztgenannten Fundorte, weshalb ich auch kein zu grosses Gewicht auf die, obwohl mit den berechneten ziemlich gut übereinstimmend gewonnenen Zahlen lege*). Aus diesen würde nach der Hypothese des Herrn AUERBACH aber a priori sich schliessen lassen, dass im „Barytocölestin“ vom Erie-See kein Barium enthalten ist, denn die Werthe des Winkels MM liegen nicht zwischen denen des reinen Cölestin und des Baryts, sondern fallen ausserhalb dieser Grenze.

Mögen hier zur grösseren Anschaulichkeit die Werthe für MM beim reinen Cölestin, beim Baryt und beim Krystalle vom Erie-See zusammengestellt werden:**)

*) Winkel-Tabelle für den Krystall vom Erie-See:

	Gemessen:	Berechnet:
*M : M	104° 50'	--
*d : d	101 37	--
P : l	157 39 30	157° 49' 45"
l : d	163 28	162 59 15
P : d	141 7 30	140 48 30

**) Der Werth für dd liegt beim Erie-See-Krystall zwischen dem des Cölestins und Baryts

Cölestin	= 101 11	(AUERB.)
Krystall vom Erie-See	= 101 37	(ARZ.)
Baryt	= 102 16	(DAUBER)

Die Veränderung des Winkels dd ist aber nach AUERBACH (a. a. O. Seite 5) bei den isomorphen Sulphaten sehr gering und der Bariumgehalt ist bei Cölestinen nur auf die Winkel MM und oo von Einfluss. Die Differenz des Winkels oo beim Cölestin und Baryt ist 1° 15' 24" (Baryt = 74° 38' 2" DAUBER, Cölestin = 75° 53' 26" DAUBER), während die des Winkels dd nur sehr gering ist: sie beträgt 1° 5'!

M: M

Krystall vom Erie-See .	104° 50' (ARZ.)
Cölestin (Herrengrund) .	104 10 (AUERB.)
Baryt	101 40

Einen Fall von directem Widerspruch der AUERBACH'schen Hypothese liefert der Cölestin von Mokatam:

Seinem spec. Gewicht nach, das JENZSCH*) für Krystallbruchstücke zu 3,952 und zu 3,986 für Pulver bestimmt hat, würde er entweder zwischen die Cölestine von Herrengrund und Sicilien oder nach dem von Bristol zu stehen kommen, (vergl. die auf Seite 485 angeführte Tabelle) während er nach seinem Winkel oo (= 75° 49') zwischen die Cölestine von Sicilien und Bristol und nach seinem Winkel MM (= 76° 4' 56'') nach dem von Bristol sich einreihen würde. Nach alledem ist hervorzuheben, dass der Mokatamer Cölestin vollständig frei von jeder Spur Barium ist.

Zur Beurtheilung der in Lehrbüchern**) angeführten Analysen ist zu bemerken, dass sie entweder zu einer Zeit ausgeführt wurden, wo die Mittel nicht die jetzt mögliche Genauigkeit erlaubten (KLAPROTH, VAUQUELIN), oder zur Analyse unreines Material (STROMEYER, BRANDES), oder faserige Varietäten (MADRELL) genommen worden sind, oder endlich keine genügend genaue Messungen den Analysen zur Seite gestellt worden sind (HAUER, SCHMID). So kann man, ohne einen besonderen Fehler zu begehen, annehmen, dass der Cölestin in seinen krystallisirten Varietäten nicht analysirt worden ist; und um diese Lücke auszufüllen einerseits, andererseits um Näheres über die Beziehungen zwischen den veränderlichen Winkeln und der chemischen Zusammensetzung zu erfahren, führte ich Analysen von sechs von AUERBACH, WEBSKY und mir genau gemessenen Cölestinen verschiedener Fundorte aus.

Mir fehlte leider das Material, um Analysen der für reines Strontiumsulphat angenommenen Cölestine (Herrengrund und Bex) und vom Cölestin von Dornburg zu liefern. Die Analysen aller drei würden nicht ohne Interesse sein können, da für alle drei bereits genaue Messungen von AUERBACH vor-

*) Vergl. d. vorhergehenden Aufsatz.

**) DANA's Mineralogie, 5^{te} Ausgabe p. 620.

liegen, indess hoffe ich, diese Lücke später noch auszufüllen.

Alle Analysen führten mich zur nämlichen Schlussfolgerung, dass die sämmtlich von mir untersuchten Cölestine keine nachweisbaren Mengen Barium enthalten, dass sie dagegen alle kleine Mengen Calcium enthalten. Mögen hierauf die vollständigen Analysen selbst folgen:

Fundort:	Chem. Zusammensetzung in pCt.		
	SO ₄	Sr	Ca
Cölestin vom Erie-See. .	52,770	46,926	0,157 = 99,853
„ von Rüdersdorf .	52,685	46,715	0,239 = 99,639
„ „ Girgenti . .	52,542	46,842	0,472 = 99,856
„ „ Bristol . .	52,609	47,206	0,071 = 99,886
„ „ Mokkatam .	52,566	47,230	0,269 = 100,065
„ „ Pschow . .	52,343	47,426	0,247 = 100,016

Es muss also unbedingt der Calcium-Gehalt die Verschiedenheit der Krystallgestalt und die Abweichungen der Winkel von ihrem normalen Werthe bedingen.

Es entstehen dabei zwei Fragen von Wichtigkeit:

1) ist das Calcium, als Sulphat, dem Strontiumsulphat für isomorph zu halten? und

2) lässt sich, wenn diese Isomorphie angenommen werden darf, ein einfaches Gesetz über die Beziehungen der Menge Calcium zu der Zunahme oder Abnahme des Winkels aufstellen?

Was die erste Frage der Isomorphie des Calciumsulphats mit den Sulphaten des Strontiums und Bariums betrifft, so ist viel darüber debattirt worden, bis schliesslich HESSENBERG *) die Meinung aussprach, dass im strengen Sinne sich keine Isomorphie zwischen dem Anhydrit und der Gruppe des Barytes annehmen liesse, d. h. keine echte Isomorphie, mit der eine gemeinschaftliche Spaltbarkeit zusammenhängt.

„Versteht man sich jedoch dazu, fügt HESSENBERG S. 25 hinzu, den Begriff des Isomorphismus nur an die ungefähre

*) Mineralogische Notizen, Neue Folge, 7. Heft. Frankfurt a. M. S. 1 und ff.

Vergleichbarkeit der beiderseitigen Axensysteme nach mehr oder weniger einfachen Verhältnissen zu knüpfen, so möchte die Erfüllung dieser Bedingung kaum grosse Schwierigkeiten haben, zwischen so flächenreichen Mineralien, wie deren einerseits die Gruppe des Schwerspathes bietet und andererseits der Anhydrit mit seiner reichen Entwicklung makrodiagonaler Domen ist.“

Bekanntlich können aber gleich zusammengesetzte Verbindungen, die in veränderlichen Verhältnissen miteinander krystallisiren, nur isomorph sein und es ist also, trotz der Verschiedenheit der Spaltbarkeit, auf die HESSENBERG so grosses Gewicht legt, in dem Factum, dass das Calciumsulphat in veränderlichen Verhältnissen das Strontiumsulphat ersetzt, ein genügender Beweis der Isomorphie enthalten. Auf rein krystallographischem Wege hat bereits HAUSMANN (LEONHARD'S Jahrbuch, 1851, S. 450) diese Isomorphie nachzuweisen gesucht. Die von ihm an Krystallen von Andreasberg angestellten Messungen waren indess nur ungenau und es gelang HESSENBERG nur durch Annahme ziemlich complicirter Coëfficienten die Flächen jener Krystalle auf die der übrigen Fundorte zu beziehen. Daher kommt es, dass man bei dem Versuche die von HAUSMANN gewählte und der des Barytes in der That sehr ähnliche Primärform, auch den Krystallen von Aussee, Stassfurt u. s. w. zu Grunde zu legen, auf allzu grosse Indices gelangt. So lange keine genauen Messungen von Anhydritkrystallen des Typus der Andreasberger vorliegen, muss die Frage nach der Grundform dieses Minerals unentschieden bleiben.

Die zweite Frage lässt sich am einfachsten beantworten, wenn wir die Axenverhältnisse der verschiedenen Cölestine einerseits und ihren Calcium-Gehalt andererseits zusammenstellen. *)

**) Die in Klammern befindlichen abgekürzten Namen der Beobachter: WY (WEBSKY — Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. IX. 1857); AUB. (AUERBACH, die vielfach erwähnte Monographie); ARZ. (ARZRUNI) beziehen sich lediglich auf die Axenverhältnisse und nicht auf den Calcium-Gehalt, der überall aus meinen oben angeführten Analysen stammt.

Fundort:	Axenverhältniss:			Calciumgehalt in pCt.:
	a	b	c	
Erie-See . .	0,76964	: 1	: 1,25506	0,157 (ARZ.)
Rüdersdorf .	0,77895	: 1	: 1,27530	0,239 (ARZ.)
Herrengrund } Bex . . . }	0,77895	: 1	: 1,28005	(AUB.)
Sicilien . . .	0,78035	: 1	: 1,28236	0,472 (AUB.)
Dornburg . .	0,78082	: 1	: 1,28311	(AUB.)
Bristol . . .	0,78165	: 1	: 1,28468	0,071 (AUB.)
Mokkatam . .	0,78244	: 1	: 1,28415	0,269 (ARZ.)
Pschow . . .	0,78750	: 1	: 1,28300	0,247 (WY.)

Aus diesen Zahlen ist es ersichtlich, dass kein einfaches Gesetz zwischen Calcium-Gehalt und Winkeländerung herrscht.

Vor einigen Jahren hat P. GROTH schon darauf aufmerksam gemacht*), dass

„die Wirkung der Beimischung eines gewissen Antheils einer isomorphen Verbindung sich in den drei irrationalen Axen nicht proportional, in complicirterer, anscheinend unregelmässiger Weise äussert.“

Bevor ich diese Abhandlung schliesse, möchte ich nur noch mit einigen Worten auf die von mir angewandte analytische Methode zurückgehen.

Alle bekannten Methoden, die zur Trennung von Barium, Strontium und Calcium dienen sollen, sind sehr unvollkommen. Die Trennung von Calcium und Strontium vermittelt Alkohol und Aether, nachdem die beiden Carbonate in Nitrate verwandelt worden waren, erwies sich als ebenso ungenau, wie diejenige, welche die Carbonate als solche zu wägen vorschreibt, wobei beim Glühen kleine Stücke Ammoniumcarbonat in den Tiegel hineingeworfen werden und nach dem Glühen am Gebläse aus dem Verluste, der die Kohlensäure ergiebt, die Quantität Basen berechnet wird. — Diese letztere Methode ist noch ungenauer als die erstere, denn das Strontiumcarbonat verliert nur sehr schwer seine Kohlensäure, so dass ich beobachtet habe, dass, nachdem ich verschiedene Male eine

*) Beiträge zur Kenntniss der überchlorsauren und übermangansauren Salze. Berlin, 1868.

Viertelstunde lang den Niederschlag am Gebläse geglüht hatte und er ein ziemlich konstantes Gewicht zeigte, die Hauptmenge des Carbonats seine Kohlensäure dennoch nicht verloren hatte.

Ich schloss die fein zerriebene, über 100° getrocknete Substanz mit Natriumcarbonat auf und bestimmte, nachdem der Kuchen mit Wasser genügend ausgekocht war, im Filtrate die Schwefelsäure. Die auf dem Filter befindlichen Carbonate wurden in wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst und nachdem die Lösung gehörig verdünnt worden war, wurde das Strontium als Sulphat mittelst einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulphat warm gefällt. Das in der Flüssigkeit enthaltene Chlorcalcium wurde zwar auch in Sulphat umgewandelt, blieb aber bei der grossen Verdünnung in Lösung. Darauf wurde die calciumhaltige Lösung eingedampft, wobei noch ein geringer Theil Strontiumsulphat, der neben Calciumsulphat gelöst geblieben war, sich ausschied. Schliesslich wurde Calcium, nachdem die Lösung mit Ammoniak übersättigt worden war, mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat wie gewöhnlich am Gebläse in Aetzkalk verwandelt.

Sämmtliche Niederschläge wurden auf ihre Reinheit, mittelst des Spectroscops geprüft. Dabei zeigte sich, dass das Strontiumsulphat vollständig rein war; die kleine, später durch Eindampfen ausgeschiedene Menge Strontiumsulphat war meist etwas calciumhaltig, was theils von der Unvollkommenheit der Methode, theils dadurch, dass nur mit concentrirten Lösungen operirt werden darf, bedingt war. Endlich war der Kalk auch meist etwas strontiumhaltig, wurde aber für rein gehalten in den Fällen, wo die Strontiumlinien im Spectroscop nicht lange anhielten, was auch bei den meisten Kalkbestimmungen der Fall war.

Ich zweifle nicht daran, dass wenn uns die Chemie eine bessere Trennungsmethode für Calcium und Strontium geben wird, meine Angaben über den Calcium-Gehalt der Cölestine einer Correction bedürfen werden, ob aber diese Correction so weit gehen wird, dass Zahlen ermittelt werden, die proportional mit den Winkeln wachsen werden, dürfte zu bezweifeln sein.

Zum Schluss möge mir erlaubt sein, Herrn Professor Dr. P. GROTH, in dessen Laboratorium diese, wie auch vorige Arbeit ausgeführt worden ist, meinen wärmsten Dank auszusprechen für die liberale Weise, mit der er mir sein Laboratorium sowohl wie seine Instrumente und alles zu dieser Arbeit nöthige Material zur Verfügung gestellt hat, und ebenfalls für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir während der ganzen Dauer der Arbeit seine lehrreichen Rathschläge zu Theil werden liess.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1871-1872

Band/Volume: [24](#)

Autor(en)/Author(s): Arzruni Andreas

Artikel/Article: [Ueber den Einfluss isomorpher Beimengungen auf die Krystallgestalt des Cölestins. 484-492](#)